UEBER

EINIGE NEUE ETHANE.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayr. Julius-Maximilians-Universität Würzburg

behufs

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Khan Bahadur BOMANJI SORABJI L. C. E.

Fellow der Universität Bombay

und

Assoc. M. Inst. C. E; (London).

Würzburg.

Becker's Universitäts-Buchdruckerei.

1884.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549818_0429

I beg permission to dedicate the work done by me in the Chemical Laboratorium of Würzburg during the summer term of 1884, to my esteemed & learned Professor Johannes Wislicenus, as a slight tribute of the high respect which I hold for him, and in view of my grateful acknowledgements for the chemical knowledge I have derived from him, with due regard to the zeal and abilities with which he has worked many a year of his life in making chemical researches with the object of enriching chemical literature, and promoting the spread of that all important branch of learning which is connected in a variety of ways with many curious & hidden processes in Nature, as well as in the most useful arts and trades &c. for the use and convenience of Man.

Bomanji Sorabji.

Neben den niedrigeren Gliedern der Reihe kommen hochmolekulare, bei gewöhnlicher Temperatur feste Ethane in wechselnden Mengen im Steinöl und unter den Produkten der trocknen Destillation von Braunkohlen, Boghead- und Kannelkohlen vor. Das aus diesen Rohmaterialien gewonnene Paraffin ist, wie der natürlich vorkommende Ozokerit, sicherlich ein Gemisch verschiedener Homologen, deren Trennung indessen noch viel schwieriger ist, als die Isolirung der Anfangsglieder der Reihe aus den bei niedrigeren Temperaturen siedenden Oelen.

Durch fraktionirte Krystallisation aus Alkohol hat man allerdings Antheile von verschiedenen, bis 65° hinaufgehenden Schmelzpunkten gewonnen, die indessen den Anspruch auf Einfachheit oder gar Reinheit nicht machen können. Es ist auch nicht einmal annähernd festgestellt worden, welche Molekulformeln den schwerst schmelzbaren unter ihnen zukommen, da die Elementaranalyse darüber keinen Aufschluss geben kann. Je grösser das Molekulargewicht nämlich ist, desto geringer werden die Unterschiede in

der procentischen Zusammensetzung benachbarter Glieder. Schon bei den Octanen und Nonanen ist die Differenz im Procentgehalte an beiden Elementen geringer als 0,2 %.

C_8	96	= 84,21	C_9	108	= 84,38
H_{18}	18	= 15,79	H_{20}	20	= 15,62
	114	100,00		128	100,00

und oberhalb eines Gehaltes von 20 Atomen Kohlenstoff bleibt sie selbst für Intervalle von 10 Atomen innerhalb der Versuchsfehlergrenzen:

C_{20}	240	= 85,11	C_{30}	360	= 85,31	C_{50}	600	= 85,47
H_{42}	42	= 14,89	H_{62}	62	= 14,69	H_{102}	102	= 14,53
	282	100,00		422	100,00		702	

Hier kann die Elementaranalyse überhaupt nur höchstens noch die Frage entscheiden, ob ein Ethan vorliegt oder nicht; lediglich die Bestimmung des Siedepunktes und der Dampfdichte giebt ein Mittel zur Beurtheilung der Molekulargrösse. Auch dieses indessen wird vermuthlich für die höchsten Glieder der Reihe versagen, da bald die Siedepunkte über die Zersetzungstemperaturen hinaus steigen dürften. Meines Wissens sind jedoch Dampfdichtebestimmungen hochmolekularer fester Paraffine nicht ausgeführt worden.

Um über die Eigenschaften von Ethanen mit hohem Kohlenstoffgehalte in ihrer Abhängigkeit von der Molekulargrösse bestimmte Aufschlüsse zu gewinnen, bleibt nichts übrig, als solche Körper aus reinen einfacheren Verbindungen in glatt verlaufenden Processen synthetisch darzustellen. Solche Synthesen sind

in neuerer Zeit von *Krafft*[1]) in grösserer Zahl ausgeführt worden, doch blieben noch immer einige Lücken, welche mir Herr Professor *Wislicenus* namentlich durch die Synthese des Dicetyls aus Cetyljodür theilweise auszufüllen empfahl.

Am meisten Aussicht auf glatten Ablauf der Verkettung schien hier von vornherein die Methode von *Würtz*, die Behandlung des Alkyljodürs mit Natrium, zu bieten. Da indessen auch hier leicht — und wie Professor *Wislicenus* aus seinen Erfahrungen gelegentlich der Bereitung zahlreicher niedrigerer Glieder der Paraffinreihe mir mittheilte — regelmässig neben der Verbindung der beiden Alkoholradikale unter Verdoppelung des Kohlenstoffgehaltes die Bildung von einfachem Alkylwasserstoff und Alkylen nebenher läuft:

$$2\,aC_nH_{2n+1}J + aNa_2 = 2\,aNaJ + b\,(C_nH_{2n+1})_2 + (a-b)\,C_nH_{2n+2} + (a-b)\,C_nH_{2n}$$

bei der Zersetzung des Cetyljodürs also Cetan und Cetylen neben Dicetyl entstehen konnten und die erstere Verbindung bisher noch nicht aus Cetyljodür dargestellt worden ist, so empfahl es sich, zuvörderst das Cetyljodür in Cetylwasserstoff überzuführen und letzteren genauer zu untersuchen.

---

[1]) Berliner Berichte 15, 1687—1724.

1. Cetan aus Cetyljodür.

Die Umwandlung der Alkyljodüre in die Alkylhydrüre erfolgt ziemlich leicht

1) durch Erhitzen der Jodverbindungen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor

$$3\ C_nH_{2n+1}J + 3\ HJ + 2\ P + 6\ H_2O = 3\ C_nH_{2n+2} + 6\ HJ + 2\ H_3PO_3$$

uud

2) beim längeren Zusammenstehen der alkoholischen, mit viel rauchender Salzsäure versetzten, Lösung des Jodürs mit granulirtem Zink

$$2\ C_nH_{2n+1}J + 2\ HCl + 2\ Zn = ZnCl_2 + ZnJ_2 + 2\ C_nH_{2n+2}.$$

Ich wählte zunächst, und zwar wie sich herausstellte mit vollem Erfolge, die letztere Methode.

Cetyljodür, von *Kahlbaum* bezogen, wurde mit dem vierfachen Gewichte absoluten Alkohols gemischt und mit viel granulirtem Zink in einen Kolben gebracht, der in doppelt durchbohrtem Korke einen Troftrichter trug und mit einem Rückflusskühler in Verbindung stand. In kleinen Portionen wurde durch den Hahntrichter nach und nach höchst concentrirte rauchende Salzsäure unter fleissigem Umschütteln zugefügt. Alsbald trat durch Salzsäurezusatz Trübung und Abscheidung eines schweren Oeles — Cetyljodür — ein, nach dem 4. Tage indessen begann dasselbe an die Oberfläche zu steigen, und am 9. Tage hatten sich

auch die letzten sichtbaren Antheile des am Boden liegenden Cetyljodürs in die Höhe begeben. Da das durch Wasser abgeschiedene Oel noch viel Jod enthielt, so wurde es abermals mit dem vierfachen Gewichte Alkohol gemischt und wie vorher wieder eine Woche lang mit Zink und rauchender Salzsäure in Reaction gebracht. Nach dieser Zeit war es beträchtlich leichter als Wasser geworden und enthielt nur noch wenig unzersetztes Jodür. Zur Reinigung wurde es jetzt so oft mit salpetersäurehaltiger concentrirter Schwefelsäure, Wasser, Natronlauge und wieder Wasser geschüttelt, bis das übrig bleibende Oel sich absolut jodfrei erwies. Um es zu trocknen, wurde es über festes Aetzkali destillirt. Es siedete constant bei 278° und erstarrte in der Kälte zu einer blättrig-krystallinischen perlglänzenden Masse, welche bei 18°—20° wieder schmolz. Bei der Elementaranalyse lieferte es folgende Zahlen:

	Berechnet		Gefunden
C_{16}	192	84,96	84,76
H_{34}	34	15,04	15,29
	226	100,00	100,05

Zur Kontrole der Molekulargrösse wurden zwei Dampfdichtebestimmungen ausgeführt und zwar nach dem von *Victor* und *Carl Meyer*[1]) angegebenen Luftverdrängungsverfahren, wobei zum Erhitzen ein Bleibad diente.

[1]) Berl. Berichte 1878, 2258.

Es gaben:

I. 0,0708 gr Substanz 7,7 ccm Luft bei 21° und 747,2 mm Barometerstand;

II. 0,1193 gr Substanz 13,2 ccm Luft bei derselben Temperatur und gleichem Druck.

Die daraus berechneten Dampfdichtewerthe stimmen sehr genau zu der theoretischen Zahl:

Dampfdichte		
berechnet für $C_{16}H_{34}$	gefunden	
	I.	II.
7,84	7,97	7,85

Wenn auch der Schmelzpunkt meines Cetans (18°—20°) um ein Geringes tiefer liegt, als derjenige des Dioctyls (21°), welches *Zincke*[1]) aus primärem Octyljodür und Natrium erhielt, so spricht doch die absolute Uebereinstimmung der Siedepunkte (278°) mit Sicherheit für die Identität des Cetans mit dem Dioctyl. Eine spurweise Verunreinigung wird den Schmelzpunkt wesentlich herabdrücken, wodurch es sich auch erklärt, dass *E. Eichler*[2]) an dem aus der Quecksilberverbindung des primären Octyls bei trockner Destillation entstehenden Dioctyl den Schmelzpunkt bei 14° fand. Bei der während der Ausführung meiner Versuche herrschenden hohen Sommertemperatur war es nicht wohl thunlich, die Reinigung noch weiter zu treiben, ohne das nicht sehr beträchtliche Material grösstentheils preiszugeben. Mit heissem Alkohol und

[1]) *Liebig's* Annalen 152, 16.

[2]) Berl. Berichte XII, 1882.

Aether mischte sich mein Cetan fast in jedem Verhältnisse. Die heiss gesättigte alkoholische Lösung schied, wie es *Zincke* beschreibt, beim Erkalten Oeltröpfchen aus, welche beim Abkühlen mit Eis erstarrten.

Da auch das aus Wallrath und Cetylchlorür dargestellte Cetylen (Ceten) in Weingeist und Aether leicht löslich ist, das Dicetyl aller Wahrscheinlichkeit nach aber von beiden Flüssigkeiten nur wenig aufgenommen wird, so durfte jetzt zur Bereitung des letzteren geschritten werden, ohne Gefahr zu laufen, bei seiner Reinigung grösseren Schwierigkeiten zu begegnen.

2. Dicetyl.

Als Cetyljodür, in der sechsfachen Menge absoluten Aethers gelöst, mit überschüssigem fein geschnittenem Natrium in einem Kolben am Rückflusskühler bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurde, trat alsbald Einwirkung ein, indem das Metall in blaues Jodnatrium überzugehen begann und sich bald mit weissen perlmutterglänzenden Blättchen bedeckte. Da die Reaction langsam verlief, so wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 10 Stunden war der Process beendet und kein Cetyljodür mehr vorhanden. Dafür war die ganze, über dem Jodnatrium stehende ätherische Flüssigkeit von prachtvoll glänzenden farblosen Blättchen erfüllt. Um das unveränderte

Natrium zu entfernen, wurde jetzt Alkohol zugegeben und nach dem Aufhören der anfangs lebhaften Wasserstoffentwickelung das Jodnatrium durch Wasser in Lösung gebracht. Die ganze Masse wurde dann auf dem Filter abgesogen und die auf diesem zurückbleibende Krystallmasse abgepresst. Dieselbe wurde nun zunächst mit absolutem Alkohol ausgekocht, in welchem sie sich nur sehr wenig löst; doch schieden sich aus dem erhaltenden Filtrate stets wieder geringe Mengen der blättrigen Krystalle ab. Auch in Aether ist die neue Verbindung sehr schwer löslich, dagegen wird sie von siedendem Eisessig reichlich aufgenommen und scheidet sich in der Kälte wieder so vollständig ab, dass auf Wasserzusatz nur noch wenig ausfällt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heisser Eisessigsäure änderte sich der Schmelzpunkt (70°) nicht mehr und es wurde daher zur Elementaranalyse geschritten. Bei dieser ergaben

I. 0,1645 Substanz: 0,5138 g CO_2 u. 0,2197 g H_2O
II. 0,1470 „ : 0,4592 g „ „ 0,1956 g „

d. h. Werthe, welche sehr gut zur Zusammensetzung hochmolekularer Ethane stimmen:

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C_{32}	384	85,33	85,18	85,19
H_{66}	66	14,67	14,84	14,78
	450	100,00	100,02	99,97

Während der Verbrennungsanalyse machte ich die Beobachtung, dass die Substanz aus dem Schiffchen

verdampfte, ohne Kohle zu hinterlassen. Die Vermuthung, dass sie unverändert flüchtig sei, bestätigte sich vollkommen, da es gelang sie unter gewöhnlichem Luftdrucke zu destilliren. Das Sieden verläuft ganz regelmässig und ohne jede Zersetzung, allerdings erst bei weit oberhalb 360° liegender Temperatur, und liefert ein farbloses, beim Erkalten wieder in den prachtvoll perlglänzenden Blättern erstarrendes Oel.

Nach der *Meyer*'schen Luftverdrängungs-Methode liess sich auch hier die Dampfdichte im Bleibade bestimmen. Dabei lieferten

I. 0,2354 Subs. 12,56 ccm Luft b. 18° u. 743,9 mm Druck
II. 0,2332 „ 13,10 „ „ „ 23° „ 746,1 „ „
III. 0,0929 „ 5,20 „ „ „ 23° „ 746,1 „ „

Die daraus berechneten Werthe stimmten, namentlich beim 2. und 3. Versuche, bei welchen stärkeres Feuer als beim ersten durch einen sechsfachen Bunsenbrenner gegeben wurde, mit dem theoretischen Werthe überein:

Dampfdichte			
Berechnet für	Gefunden		
C_{32} H_{66}	I.	II.	III.
15,55	16,11	15,64	15,70

Das Dicetyl wird von concentrirter Schwefelsäure selbst bei 150° weder gelöst noch gefärbt.

Die von den Rohkrystallen abfiltrirte ätherische Mutterlauge hinterliess beim Abdestilliren nur eine sehr geringe Menge einer festen krystallinischen Masse,

welche fast vollkommen aus Dicetyl bestand. Die Synthese desselben verläuft daher glatt und fast quantitativ.

---

3. Aethyl-Cetyl.

Durch Einwirkung von 13 g in feine Scheibchen zerschnittenen Natriums auf ein mit 300 g Aether versetztes Gemisch von 50 g Jodäthyl und 71 g Cetyljodür suchte ich schliesslich noch Aethyl-Cetyl zu gewinnen. Die Reaction verlief weit träger als bei Anwendung von Jodcetyl allein. Nach dreitägigem Erhitzen am Rückflusskühler schien die Einwirkung vollendet. Während derselben entwich viel Gas (Diäthyl) und am Schlusse hatte sich so viel Dicetyl in den glänzenden Blättchen ausgeschieden, dass die Flüssigkeit breiartig dick war. Das unveränderte Natrium wurde wieder durch Alkoholzusatz in Lösung gebracht, dann das Ganze mit Wasser geschüttelt und der von der wässrigen Schicht mechanisch getrennte ätherische Brei auf das Filter gebracht. Die auf letzterem bleibende Krystallmasse war Dicetyl mit allen beschriebenen Eigenschaften. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es wie früher constant bei 70°.

Das ätherische Filtrat wurde nun abdestillirt und hinterliess eine unbedeutende Menge eines nach dem Erkalten noch mit Dicetylblättchen durchsetzten Oeles. Dasselbe wurde abgesogen und durch wiederholtes Durchschütteln mit Salpeter-Schwefelsäure, Wasser,

Kalilauge und Wasser bis zum Verschwinden jeden Jodgehaltes gereinigt. Dabei blieben wenige Tropfen eines farblosen Oeles zurück, welches durch ein Stückchen Aetzkali getrocknet und dann vorsichtig destillirt wurde. Es ging zwischen 312° und 313° vollkommen farblos über und erstarrte beim Abkühlen durch Eis. Die Menge war so gering, dass sie zur Ausführung von Elementaranalysen und Dampfdichtebestimmungen nicht ausreichte. Wahrscheinlich war sie auch noch nicht ganz rein, so dass selbst die beobachtete Siedpunktshöhe nur relativen Werth hat.

Obgleich es danach wohl unzweifelhaft ist, dass eine Verbindung von Cetyl und Aethyl $C_{16}H_{33}.C_2H_5 = C_{18}H_{38}$ sich gebildet hatte, so eignet sich das Verfahren doch wenig zur Darstellung grösserer Mengen derselben, da die Ausbeute eine ausserordentlich geringe war. Leider bin ich in Folge der Nothwendigkeit, in nächster Zeit amtlicher Pflichten wegen wieder nach Indien zurückkehren zu müssen, nicht dazu gekommen, die Darstellung des Aethyl-Cetyls wie beabsichtigt durch gegenseitige Umsetzung von Zinkdiäthyl und Cetyljodür zu wiederholen und die Eigenschaften der Verbindung an reichlicherem Materiale genauer zu untersuchen.

4. Diheptyl.

Obgleich primär-normaler Heptylalkohol ohne zu grosse Schwierigkeiten aus Oenanthol dargestellt werden kann und sein Jodür leicht erhältlich ist, finden sich doch keine Angaben über normales Diheptyl. Von Herrn Professor *Wislicenus* zur Ausfüllung dieser Lücke aufgefordert, hatte ich die Absicht, später auch noch Heptyl-Cetyl zu bereiten, bin aber wegen Zeitmangels nicht mehr zur Ausführung dieses Versuches gekommen.

Den Heptylalkohol stellte ich mir selbst aus Oenanthol dar und benutzte dazu theilweise das Verfahren, welches *Jourdan*[1]) im hiesigen Laboratorium aus dem *Gross*'schen[2]) entwickelte, theilweise aber die von *Krafft*[3]) für die Reduktion hochmolekulurer Aldehyde ausgearbeitete Methode.

Nach ersterem wird mit Eisessigsäure vermischtes Oenanthol mit Natriumamalgam, nach letzterer mit Zinkstaub in Reaction gebracht. Bessere Ausbeute an Heptylacetat und Heptylalkohol lieferte mir die Behandlung mit Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur, eine weit geringere Menge der verlangten Produkte neben grossen Mengen hochmolekularer, nur im Vacuum unzersetzt zwischen 175 und 250° sieden-

---

[1]) Liebig's Annalen 200, 102.

[2]) ebenda 177, 303.

[3]) Berl. Berichte 16, 1715.

der Oele, die Anwendung von Zinkstaub. Immerhin sah ich mich bald im Besitze einer grösseren Quantität reinen, bei 175,5° siedenden Heptylalkohols, welcher bei der Verbrennungsanalyse befriedigende Werthe lieferte.

Es gaben nämlich 0,1291 g Substanz 0,3416 g CO_2 und 0,1578 g H_2O

	Berechnet		Gefunden
C_7	84	72,42	72,17
H_{16}	16	13,79	13,58
O	16	13,79	—
	116	100,00	

Nach dem von *Möslinger*[1]) angegebenen Verfahren wurde der Heptylalkohol durch gasförmigen Jodwasserstoff in Heptyljodür übergeführt, welches nach dem Waschen und Trocknen bei 201° destillirte. Die Ausbeute kam der theoretischen nahezu gleich.

Je 67 g Heptyljodür wurden nun mit 200 g reinem Aether gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur am Rückflusskühler mit 10 g feingeschnittenem Natrium in Berührung gelassen. Nach drei Tagen war die Zersetzung vollendet. Die mit Wasser gewaschene ätherische Schicht hinterliess ein wenig gefärbtes Oel, welches noch etwas Heptyljodür enthielt. Durch oft wiederholtes Durchschütteln mit Salpeter-Schwefelsäure, Kalilauge und Wasser wurde es gereinigt und schliesslich über festes Aetzkali destillirt. Es wurde so ein farbloses leicht bewegliches schwach

[1]) Liebig's Annalen 185, 55.

riechendes Oel erhalten, welches unter einem Drucke von 752 mm bei 245° destillirt.

0,1880 g desselben gaben bei der Analyse 0,5831 g CO_2 und 0,2616 g H_2O, d. h. Zahlen, welche der Theorie entsprechen.

	Berechnet		Gefunden
C_{14}	168	84,80	84,59
H_{30}	30	15,20	15,46
	198	100,00	100,05

Die nach der Verdrängungsmethode ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,0602 g Subs.: 7,40 ccm Luft v. 21° unt. 747,2 ccm Druck
II. 0,0429 „ „ 5,35 „ „ „ 23° „ 746,1 „ „

Dampfdichte		
Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{30}$	I.	II.
6,82	7,06	7,04

Das Diheptyl erstarrt, wenn es durch Eis abgekühlt wird, zu einer blättrigen Krystallmasse. Ein darin befindliches Thermometer zeigte beim Beginne der Verflüssigung + 6°, bei + 10,5° war eben alles geschmolzen.